

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

09/807122

PCT/EP

99/07084

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP 99/07084

**PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 24 NOV 1999	
WIPO	PCT

**Bescheinigung**

EJU

Die Hoechst Research & Technology Deutschland GmbH & Co KG in Frankfurt am  
Main/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Substituierte Isophosphindoline und ihre Verwendung"

am 9. Oktober 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Der Firmenname der Anmelderin wurde geändert in:

Aventis Research & Technologies GmbH & Co KG.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-  
lichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol  
C 07 F 9/6568 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 5. Oktober 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

JCOSt

Aktenzeichen: 198 46 559.9

Beschreibung

Substituierte Isophosphindoline und ihre Verwendung

---

- 5 Die Erfindung betrifft substituierte Isophosphindoline und deren Verwendung.

Phosphorverbindungen, insbesondere trisubstituierte Phosphane, haben große Bedeutung als Liganden in der homogenen Katalyse. Durch Variation der Substituenten am Phosphor in solchen Phosphorverbindungen lassen sich die elektronischen und sterischen Eigenschaften des Phosphorliganden gezielt beeinflussen, so daß Selektivität und Aktivität bei homogen-katalytischen Prozessen gesteuert werden können.

- 15 Die Strukturvielfalt der bisher bekannten Phosphorliganden ist sehr groß. Die Gliederung dieser Liganden kann beispielsweise nach Stoffklassen erfolgen, und Beispiele für solche Stoffklassen sind Trialkyl- und Triarylphosphane, Phosphite, Phosphonite usw.. Diese Einteilung nach Stoffklassen ist insbesondere nützlich, um die elektronischen Eigenschaften der Liganden zu beschreiben.

20 Darüber hinaus ist eine Klassifizierung von Phosphorliganden nach ihren Symmetrieeigenschaften oder nach der Zähnnigkeit der Liganden möglich. Diese Strukturierung trägt insbesondere der Stabilität, Aktivität und (potentiellen) Stereoselektivität von Metallkomplexen mit Phosphorliganden als

---

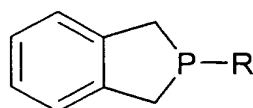
Katalysatorvorstufen/Katalysatoren Rechnung.

- 25 Enantiomeren-angereicherte chirale Liganden werden in der asymmetrischen Synthese bzw. asymmetrischen Katalyse eingesetzt; hier kommt es wesentlich darauf an, daß die elektronischen *und* die stereochemischen Eigenschaften des Liganden auf das jeweilige Katalyseproblem optimal abgestimmt sind. Es besteht ein großer Bedarf an chiralen Liganden, die sich stereochemisch oder/und elektronisch
- 30 unterscheiden, um den für eine bestimmte asymmetrische Katalyse optimalen 'maßgeschneiderten' Liganden aufzufinden. Im Idealfall hat man daher ein vielseitig

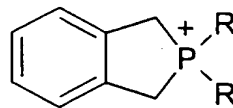
modifizierbares, chirales Ligand-Grundgerüst zur Verfügung, das sich in bezug auf seine sterischen und elektronischen Eigenschaften in breitem Rahmen variieren läßt. Beispiele für ein solches Ligand-Grundgerüst sind die Metallocen-Katalysatoren für die stereoselektive Olefinpolymerisation bzw. für die asymmetrische Katalyse.

Innerhalb der Stoffklasse der cyclischen Phosphane haben die Phospholane eine besondere Bedeutung erreicht. Zweizählige, chirale Phospholane sind beispielsweise die in der asymmetrischen Katalyse eingesetzten DuPhos- und BPE-Liganden (Burk et al., Specialty Chemicals, 1998, 58). Diese lassen sich zwar sterisch relativ breit, elektronisch jedoch in nur sehr geringem Maß, d. h. durch Ersatz des Arendiyl-Rückgrats in den DuPhos-Liganden durch ein Ethan-1,2-diyl-Rückgrat in den BPE-Liganden, variieren.

Die Stoffklasse der Isophosphindoline der allgemeinen Formel (I) ist der der Phospholane recht ähnlich, aber aus der Literatur in Form nur einiger weniger Vertreter bekannt: So kennt man beispielsweise die Stammverbindung Isophosphindolin der Formel (Ia) (Robinson et al., J. Heterocycl. Chem., 1973, 395) sowie Alkyl- oder Aryl-Derivate von Isophosphindolin der Formel (Ib, Ic) (Mann et al., J. Chem. Soc., 1954, 2832; Schmidbaur et al., J. Organomet. Chem. 250, 1983, 171; Breen et al., J. Am. Chem. Soc., 1995, 11914), ferner Phosphoniumsalze des Isophosphindolins der allgemeinen Formel (II) (Mann et al., J. Chem. Soc., 1954, 2832; ibid. 1958, 2516; Schmidbaur et al., J. Organomet. Chem. 250, 1983, 171).



(I)



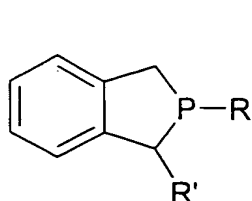
(II)

In Formel (Ia) stellt R Wasserstoff dar, in den Formeln (Ib/c) bzw. (II) dagegen ist R ein Alkyl- oder ein Arylrest.

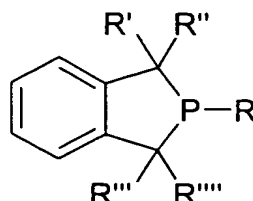
Am aliphatischen Kohlenstoffgerüst des Isophosphindolins substituierte Vertreter sind ebenfalls bekannt, jedoch handelt es sich bei den bislang bekannten

Verbindungen entweder um monosubstituierte Derivate der allgemeinen Formel (III) (Fluck et al., Phosphorous Sulfur, 1987, 121; Quin et al., J. Org. Chem., 1986, 3235) oder um Derivate der allgemeinen Formel (IV), die in WO 96/16100 und WO 96/23829 zwar erwähnt, aber offenbar bislang nicht synthetisiert worden sind.

5



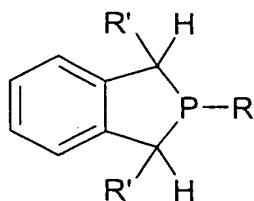
(III)



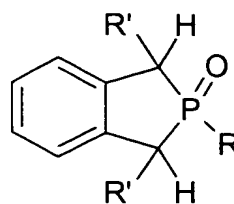
(IV)

10

1,3-disubstituierte Isophosphindoline (V) sind bisher offenbar nur in Form ihrer Phosphanoxide (VIa, VIb) bekannt (Holland et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1973, 927):



(V)



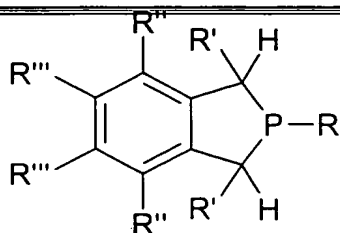
R' = Ph, R = Me: (VIa)  
R' = Ph, R = Ph: (VIb)

(VI)

20

Die bisher offenbar noch nicht beschriebenen Derivate der Formel (V) des 1,3-disubstituierten Isophosphindolins sind achiral, wenn die beiden stereogenen Zentren an C1 und C3 verschiedene (einander entgegengesetzte) absolute Konfigurationen aufweisen (*meso*-Form). Die übrigen Vertreter sind chiral (*c*<sub>2</sub>-symmetrisch). Besondere Bedeutung kommt den chiralen Vertretern zu, da sie als Liganden in asymmetrischen, katalytischen Synthesen eingesetzt werden können.

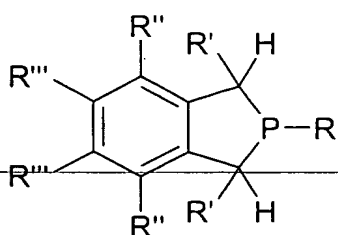
Ebenso wie die Substanzen der Formel (V) bislang offenbar unbeschrieben sind, sind es deren am aromatischen Kohlenstoffgerüst substituierte Vertreter der Formel (VII):



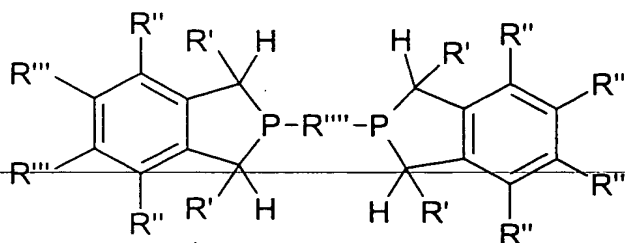
(VII)

Die bisher bekannten und verwendeten Phospholanliganden DuPhos und BPE haben, wie oben bereits erwähnt, den Nachteil, daß sie in bezug auf ihre elektronischen Eigenschaften kaum variierbar sind. Es ist daher Aufgabe dieser Erfindung, ein Ligand-Grundgerüst zur Verfügung zu stellen, das dem der bisherigen Phospholanliganden analog, aber darüber hinaus elektronisch in breitem Rahmen variierbar ist.

Diese Aufgabe wird gelöst mit substituierten Isophosphindolinen gemäß Formel (VII) oder (XIII),



(VII)



(XIII)

wobei in der allgemeinen Formel (VII)

R Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Haloaryl-, Haloalkylgruppen,

R' Alkyl-, Aryl-, Haloaryl-, Haloalkylgruppen,

R'' und R''' unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl, Haloalkyl- oder

Haloaryl-, Alkoxy-, Amino-, Dialkylamino-, Sulfonatgruppen oder Fluor bedeuten

und wobei zwei benachbarte R''/R'', R''/R''' oder R'''/R''' auch verbrückt sein können

oder wobei in der allgemeinen Formel (XIII)

R' Alkyl-, Aryl-, Haloaryl-, Haloalkylgruppen,

R'' und R''' unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Haloalkyl- oder Haloaryl-, Alkoxy-, Amino-, Dialkylamino-, Sulfonatgruppen oder Fluor bedeuten

5 und zwei benachbarte R''/R'', R''/R''' oder R'''/R''' auch verbrückt sein können und R'''' eine Alkandiyl-, Arendiyl- oder Hetarendiylgruppe ist.

Der Begriff Alkyl- bzw. Haloalkylgruppe soll dabei die entsprechenden

Cycloverbindungen einschließen. Bevorzugt sind insbesondere chirale substituierte  
10 Isophosphindoline.

Vorzugsweise weist das erfindungsgemäße substituierte Isophosphindolin Alkyl-, Aryl-, Haloaryl-, Haloalkyl-, Alkoxy- oder/und Dialkylaminogruppen unabhängig voneinander auf, die jeweils 1 bis 20, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatome,  
15 enthalten.

Die Haloalkyl- oder/und Haloarylgruppen weisen vorzugsweise die allgemeinen Formeln  $\text{CHal}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CHal}_3$ ,  $\text{C}_2\text{Hal}_5$  auf, wobei Hal insbesondere für F, Cl und Br stehen kann. Besonders bevorzugt sind Haloalkyl- oder/und Haloarylgruppen der  
20 Formeln  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5$ .

Weiterhin ist bevorzugt, daß die Alkandiyl-, Arendiyl- oder Hetarendiylgruppe R'''' des substituierten Isophosphindolins 2 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 2, 3, 4, 5 oder 6 Kohlenstoffatome, insbesondere 2 oder 6 Kohlenstoffatome, aufweist.

25 Ethan-1,2-diyl, Benzo-1,2-diyl oder Furan-3,4-diyl sind besonders bevorzugte Gruppen der Alkandiyl-, Arendiyl- oder Hetarendiylgruppe R''''.

Ferner ist ein substituiertes Isophosphindolin bevorzugt, bei dem R Phenyl, R'

Methyl oder Ethyl, R'' und R''' Wasserstoff, Methyl oder/und Phenyl, R'''' Benzo-

30 1,2-diyl ist. Besonders bevorzugt ist ein substituiertes Isophosphindolin, bei dem R Phenyl, R' Methyl oder Ethyl, R'' und R''' Wasserstoff, Methyl oder/und Phenyl, R'''' Benzo-1,2-diyl ist, bei dem R'' und R''' nicht Wasserstoff ist oder bei dem entweder R'' oder R''' Wasserstoff ist.



Weiterhin sind substituierte Isophosphindoline bevorzugt, die stereogene Zentren in 1- und 3-Position mit gleichen absoluten Konfigurationen aufweisen: Bei

substituiertem Isophosphindolin gemäß Formel (VII) weist dieses zwei stereogene

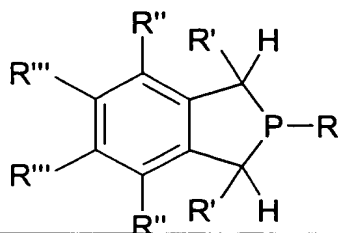
5 Zentren in den Positionen 1 und 3 mit gleichen absoluten Konfigurationen auf, bei solchen gemäß Formel (XIII) weist jenes drei oder vier stereogene Zentren in den Positionen 1, 1', 3 und 3' mit gleichen absoluten Konfigurationen auf.

Schließlich sind substituierte chirale Isophosphindole bevorzugt, bei denen ein  
10 Enantiomer angereichert ist.

Die Substituenten R' in den Substanzen der Formeln (VII) und (XIII) sind dabei wesentlich für die *sterischen* Eigenschaften der Liganden, während die übrigen Substituenten R, R'', R''' und R'''' durch ihr Donor- bzw. Akzeptorvermögen die  
15 *elektronischen* Eigenschaften wesentlich bestimmen.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied der Verbindungen der Formeln (VII) und (XIII) im Vergleich zu den Phospholanen ist die größere Rigidität der Fünfringheterocyclen in den Verbindungen der Formeln (VII) und (XIII), was auf den Ersatz des Ethandiyl-Rückgrats in den Phospholanen durch den Benzen-1,2-diyl-Substituenten in den  
20 Substanzen der Formeln (VII) und (XIII) zurückzuführen ist.

Es wurden Vertreter der Stoffklasse der Formel (VII), die neben der Stoffklasse der Formel (V) mit R'' und R''' = H auch die im annelierten Aromaten entsprechend  
25 substituierte Verbindungen umfaßt, hergestellt. Insofern diese chiral sind, wurden die Verbindungen auch in einer Form synthetisiert, bei der ein Enantiomer angereichert ist.



(VII)

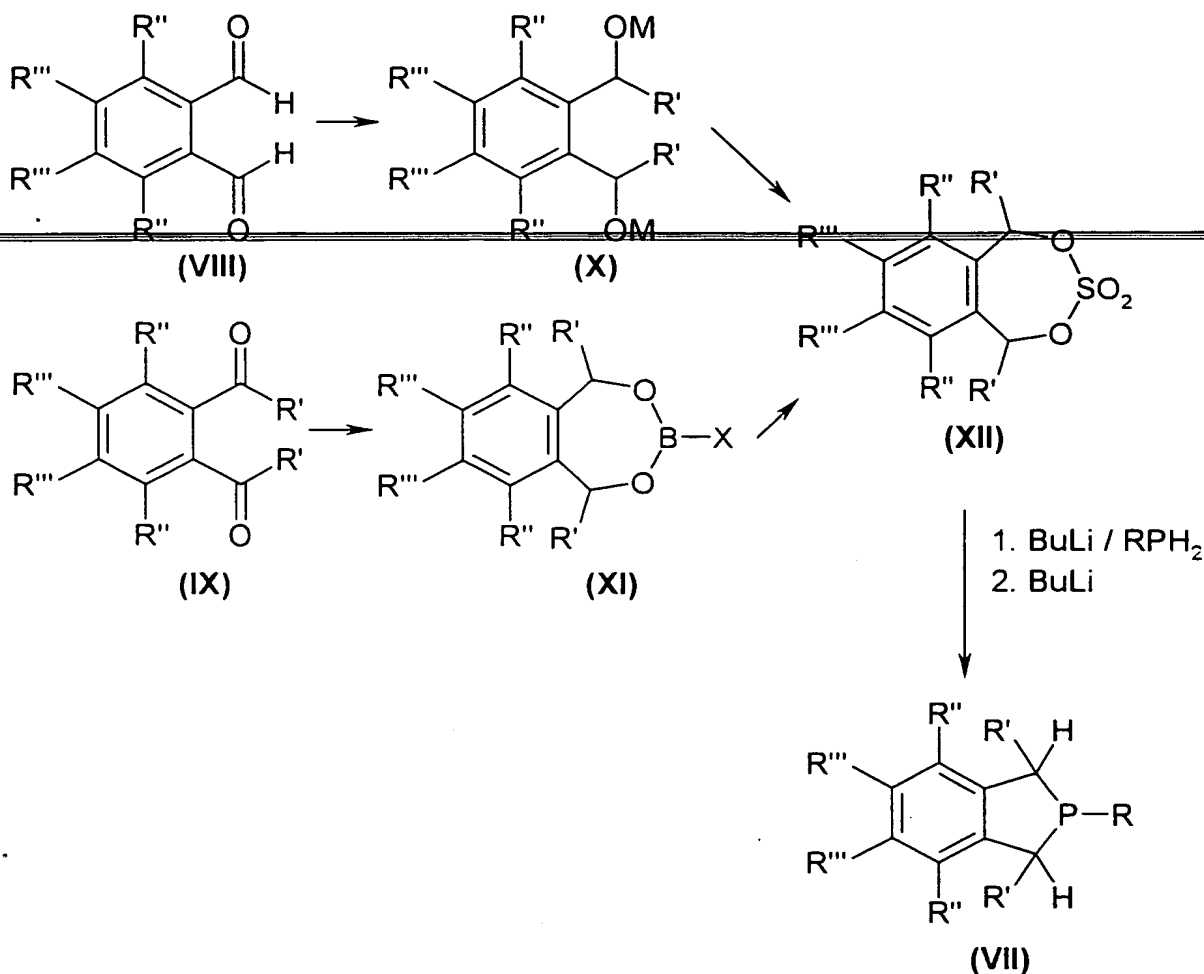
Für die Synthese der Verbindungsklasse der substituierten Isophosphindoline der allgemeinen Formel (VII) stehen mehrere Wege zur Verfügung: Man kann  
 5 beispielsweise entweder vom entsprechenden Phthaldialdehyd der allgemeinen Formel (VIII) oder vom entsprechenden Diketon der allgemeinen Formel (IX) ausgehen:

Die Reaktion des Phthaldialdehyds der allgemeinen Formel (VIII) mit zwei  
 10 Äquivalenten Grignard  $R'-M$  liefert zunächst das entsprechende Dialkoholat der allgemeinen Formel (X), das zum cyclischen Sulfat der allgemeinen Formel (XII) weiter umgesetzt werden kann.

Ausgehend vom Diketon der allgemeinen Formel (IX) erhält man durch Reduktion  
 15 mittels Borverbindungen oder analogen Verbindungen das Boronsäurederivat (XI), das ebenfalls zum cyclischen Sulfat (XII) umgesetzt werden kann.

Ein einzelner Vertreter der Sulfate der allgemeinen Formel (XII) ist für  $R' =$   
 20 Methylrest und  $R'' = R''' = H$  eine bereits bekannte Verbindung und wird in WO 97/13763, dort Seite 7, erwähnt.

Je nach Versuchsbedingungen, Syntheseweg und Reagenz fällt das Sulfat der allgemeinen Formel (XII) als Diastereomeren- (*meso*- / *rac*-Form) oder/und  
 25 Enantiomerengemisch an; die Trennung der Isomeren ergibt das stereochemisch reine Sulfat der allgemeinen Formel (XII).

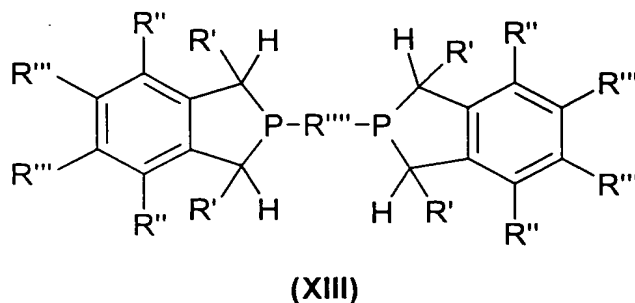


Die Umsetzung des Sulfats der allgemeinen Formel (XII) mit Phosphanen der allgemeinen Formel  $RPH_2$  ( $R$  = Alkyl, Aryl, Hetarenyl) liefert in Abwandlung von bekannten Verfahren (Burk US 5,386,061) über die entsprechenden Phosphide das entsprechende substituierte Isophosphindolin.

- Es ist ebenso möglich, das Sulfat der allgemeinen Formel (XII) als Isomerengemisch zum entsprechenden Gemisch isomerer Isophosphindoline umzusetzen und im
- 10 Anschluß daran eine Trennung durchzuführen, um stereochemisch reine substituierte Isophosphindoline zu erhalten. Diese Trennung läßt sich beispielsweise durch fraktionierte Kristallisation und/oder chromatographisch erreichen.

Als Phosphane der allgemeinen Formel  $\text{RPH}_2$  sind alle Arten von Aryl- und Alkylphosphanen als Ausgangssubstanzen einsetzbar ( $\text{R} = \text{Aryl, Alkyl}$ ). Falls stattdessen Diphosphane der allgemeinen Formel  $\text{H}_2\text{P}-\text{R}''''-\text{PH}_2$  verwendet werden, so entstehen Chelatliganden der allgemeinen Formel (XIII), die im Falle von  $\text{C}_2$ -

symmetrischen Sulfaten der allgemeinen Formel (XII) zu chiralen und dann ebenfalls  $\text{C}_2$ -symmetrischen Chelatliganden führen.



Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (VII) und (XIII) können als Liganden an Metallen in asymmetrischen, Metall-katalysierten Reaktionen (wie z.B. der asymmetrischen Hydrierung, der asymmetrischen Umlagerung, der asymmetrischen Cyclopropanierung oder Heck-Reaktionen) sowie bei Polymerisationen eingesetzt werden. Sie sind insbesondere für asymmetrische Reaktionen gut geeignet.

Geeignete Komplexverbindungen enthalten erfindungsgemäßes Isophosphindolin als Liganden mit mindestens einem Metall, vorzugsweise mit mindestens einem Übergangsmetall, insbesondere als Liganden in Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium, Osmium, Iridium, Kobalt, Nickel, oder/und Kupfer enthaltenden Komplexverbindungen.

Die Herstellung dieser Metall-Ligand-Komplexverbindungen kann in situ durch Reaktion eines Metallsalzes oder eines entsprechenden Vorkomplexes mit den Liganden der allgemeinen Formel (VII) und (XIII) erfolgen. Darüber hinaus kann eine Metall-Ligand-Komplexverbindung durch Reaktion eines Metallsalzes oder eines entsprechenden Vorkomplexes mit den Liganden der allgemeinen Formel (VII) und (XIII) und anschließende Isolierung gewonnen werden.

Beispiele für die Metallsalze sind Metallchloride, -bromide, -iodide, -cyanide, -nitrate, -acetate, -acetylacetonate, -hexafluoracetylacetonate, -perfluoracetate oder -triflate, insbesondere des Palladium, Platins, Rhodium, Ruthenium, Osmium, Iridium,

5 Kobalts, Nickels oder/und des Kupfers.

Beispiele für die Vorkomplexe sind:

Cyclooctadienpalladiumchlorid, Cyclooctadienpalladiumiodid,

1,5-Hexadienpalladiumchlorid, 1,5-Hexadienpalladiumiodid,

10 Bis(dibenzylidenaceton)palladium, Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid,

Bis(benzonitril)palladium(II)bromid, Bis(benzonitril)palladium(II)iodid,

Bis(allyl)palladium, Bis(methallyl)palladium, Allylpalladiumchlorid-Dimer,

Methallylpalladiumchlorid-Dimer, Tetramethylethylendiaminpalladiumdichlorid,

Tetramethylethylendiaminpalladiumdibromid,

15 Tetramethylethylendiaminpalladiumdiiodid,

Tetramethylethylendiaminpalladiumdimethyl,

Cyclooctadienplatinchlorid, Cyclooctadienplatiniodid, 1,5-Hexadienplatinchlorid,

1,5-Hexadienplatiniodid, Bis(cyclooctadien)platin, Kalium(ethylentrichloroplatinat),

Cyclooctadienrhodium(I)chlorid-Dimer, Norbornadienrhodium(I)chlorid-Dimer,

20 1,5-Hexadienrhodium(I)chlorid-Dimer, Tris(triphenylphosphan)rhodium(I)chlorid,

Hydridocarbonyltris(triphenylphosphan)rhodium(I)chlorid,

Bis(cyclooctadien)rhodium(I)perchlorat, Bis(cyclooctadien)rhodium(I)tetrafluorborat,

Bis(cyclooctadien)rhodium(I)triflat, Bis(acetonitrilcyclooctadien)rhodium(I)perchlorat,

Bis(acetonitrilcyclooctadien)rhodium(I)tetrafluorborat,

25 Bis(acetonitrilcyclooctadien)rhodium(I)triflat,

Cyclopentadienrhodium(III)chlorid-Dimer,

Pentamethylcyclopentadienrhodium(III)chlorid-Dimer,

(cyclooctadien)Ru( $\eta^3$ -allyl)<sub>2</sub>, ((cyclooctadien)Ru)<sub>2</sub>(acetat)<sub>4</sub>,

((Cyclooctadien)Ru)<sub>2</sub>(trifluoracetat)<sub>4</sub>, RuCl<sub>2</sub>(Aren)-Dimer,

30 Tris(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid, Cyclooctadienruthenium(II)chlorid,

OsCl<sub>2</sub>(Aren)-Dimer, Cyclooctadieniridium(I)chlorid-Dimer,

Bis(cycloocten)iridium(I)chlorid-Dimer,

Bis(cyclooctadien)nickel, (Cyclododecatrien)nickel, Tris(norbornen)nickel, Nickeltetracarbonyl, Nickel(II)acetylacetonat, (Aren)kupfertriflat, (Aren)kupferperchlorat, (Aren)kupfertrifluoracetat, Kobaltcarbonyl.

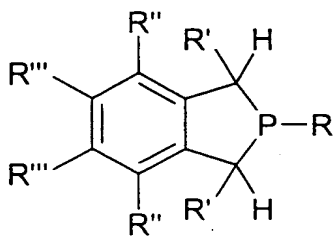
- 
- 5 Die Komplexverbindungen auf Basis von ein oder mehreren Metallen der metallischen Elemente, insbesondere aus der Gruppe von Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, können bereits Katalysatoren sein oder zur Herstellung von Katalysatoren auf Basis eines oder mehrerer Metalle der metallischen Elemente, insbesondere aus der Gruppe von Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu verwendet werden. Alle diese
- 10 Komplexverbindungen sind besonders geeignet in der asymmetrischen Hydrierung von C=C-, C=O- oder C=N-Bindungen, in denen sie hohe Aktivitäten und Selektivitäten aufweisen. Insbesondere erweist es sich hier als vorteilhaft, daß sich die Liganden der allgemeinen Formel (XIII) durch ihre einfache, breite Abwandelbarkeit sterisch und elektronisch sehr gut auf das jeweilige Substrat
- 15 abstimmen lassen.

Entsprechende Katalysatoren enthalten mindestens eine der erfindungsgemäßen Komplexverbindungen.

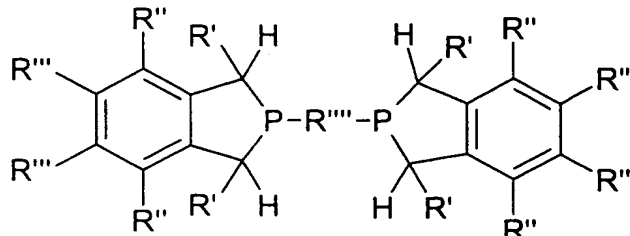
---

## Patentansprüche:

## 1. Substituiertes Isophosphindolin gemäß Formel (VII) oder (XIII)



(VII)



(XIII)

wobei in der allgemeinen Formel (VII)

R Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Haloaryl-, Haloalkylgruppen,

10 R' Alkyl-, Aryl-, Haloaryl-, Haloalkylgruppen,

R'' und R''' unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl, Haloalkyl- oder Haloaryl-, Alkoxy-, Amino-, Dialkylamino-, Sulfonatgruppen oder Fluor bedeuten und wobei zwei benachbarte R''/R'', R''/R''' oder R'''/R''' auch verbrückt sein können,

15 oder wobei in der allgemeinen Formel (XIII)

R' Alkyl-, Aryl-, Haloaryl-, Haloalkylgruppen,

R'' und R''' unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Haloalkyl- oder Haloaryl-, Alkoxy-, Amino-, Dialkylamino-, Sulfonatgruppen oder Fluor bedeuten

und zwei benachbarte R''/R'', R''/R''' oder R'''/R''' auch verbrückt sein können und

20 R''' eine Alkandiyl-, Arendiyl- oder Hetarendiylgruppe ist, wobei

der Begriff Alkyl- bzw. Haloalkylgruppe die entsprechenden Cycloverbindungen einschließen soll.

2. Isophosphindolin nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkyl-,

25 Aryl-, Haloalkyl-, Haloalkyl-, Alkoxy- oder/und Dialkylaminogruppen unabhängig voneinander jeweils 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome, aufweisen.

3. Isophosphindolin nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Haloalkyl- oder/und Haloarylgruppen  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5$  darstellen.

4. Isophosphindolin nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekenn-

5 zeichnet, daß die Alkandiyl-, Arendiyl- oder Hetarendiylgruppe  $\text{R}^{\text{IV}}$  2 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 2, 3, 4, 5 oder 6 Kohlenstoffatome, insbesondere 2 oder 6 Kohlenstoffatome, aufweist.

10 5. Isophosphindolin nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkandiyl-, Arendiyl- oder Hetarylgruppe  $\text{R}^{\text{IV}}$  Ethan-1,2-diyl, Benzo-1,2-diyl oder Furan-3,4-diyl darstellt.

15 6. Isophosphindolin nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß  $\text{R}$  Phenyl,  $\text{R}'$  Methyl oder Ethyl,  $\text{R}''$  und  $\text{R}'''$  Wasserstoff, Methyl oder/und Phenylen,  $\text{R}^{\text{IV}}$  Benzo-1,2-diyl ist.

7. Isophosphindolin nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es chiral ist.

20 8. Isophosphindolin nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Isophosphindolin gemäß Formel (VII) ist, das zwei stereogene Zentren in den Positionen 1 und 3 mit gleichen absoluten Konfigurationen aufweist.

25 9. Isophosphindolin nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Isophosphindolin gemäß Formel (XIII) ist, das drei oder vier stereogene Zentren in den Positionen 1, 1', 3 und 3' mit gleichen absoluten Konfigurationen aufweist.

30 10. Isophosphindolin nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß  $\text{R}$  Phenyl,  $\text{R}'$  Methyl,  $\text{R}''$  und  $\text{R}'''$  Wasserstoff und  $\text{R}^{\text{IV}}$  Benzo-1,2-diyl ist.



11. Isophosphindolin nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Enantiomer angereichert ist.

12. Komplexverbindung, die Isophosphindolin nach einem der vorherigen

---

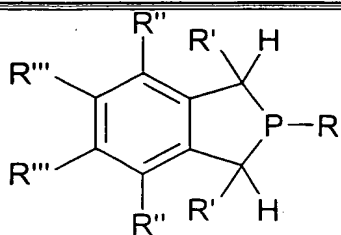
5 Ansprüche als Ligand mit mindestens einem Metall enthält, vorzugsweise mit mindestens einem Übergangsmetall, insbesondere als Ligand in einer Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium, Osmium, Iridium, Kobalt, Nickel, oder/und Kupfer enthaltenden Komplexverbindung.

10 13. Verwendung einer Komplexverbindung nach Anspruch 12 als Katalysator für asymmetrische Reaktionen oder Polymerisationen, insbesondere für asymmetrische Hydrierungen, Transfer-Hydrierungen, Umlagerungen, Cyclopropanierungen, Heck-Reaktionen.

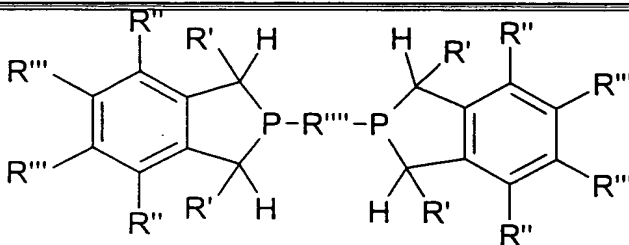
---

Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft substituiertes Isophosphindolin gemäß Formel (VII) oder (XIII)



(VII)



(XIII)

wobei in der allgemeinen Formel (VII)

R Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Haloaryl-, Haloalkylgruppen,

R' Alkyl-, Aryl-, Haloaryl-, Haloalkylgruppen,

R'' und R''' unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl, Haloalkyl- oder Haloaryl-, Alkoxy-, Amino-, Dialkylamino-, Sulfonatgruppen oder Fluor bedeuten und wobei zwei benachbarte R''/R'', R''/R''' oder R'''/R''' auch verbrückt sein können, oder wobei in der allgemeinen Formel (XIII)

R' Alkyl-, Aryl-, Haloaryl-, Haloalkylgruppen,

R'' und R''' unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Haloalkyl- oder Haloaryl-, Alkoxy-, Amino-, Dialkylamino-, Sulfonatgruppen oder Fluor bedeuten und zwei benachbarte R''/R'', R''/R''' oder R'''/R''' auch verbrückt sein können und R'''' eine Alkandiyl-, Arendiyl- oder Hetarendiylgruppe ist, wobei

der Begriff Alkyl- bzw. Haloalkylgruppe die entsprechenden Cycloverbindungen einschließen soll.

Die Erfindung betrifft ferner Komplexverbindungen, die derartiges, gegebenenfalls chirales substituiertes Isophosphindolin als Ligand mit mindestens einem Metall enthalten sowie die Verwendung von Katalysatoren mit mindestens einer derartigen Komplexverbindung.